

:

:

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to a copper ion generating apparatus and a copper ion generating method for eluting copper ions into water for effective prevention of formation of slime, algae, and the like in water circulation systems, water supply systems, and the like.

:

:

[0010] An apparatus and a method of the invention are applied to uses requiring sterilization in water. In their application, electrodes may be arranged in a water passage in a water circulation system or water supply system. According to the invention, however, it is not essential that electrodes be arranged in a water passage; they may instead be arranged in a reservoir tank or the like where water is retained. Used as electrodes may be any copper electrodes from which copper elutes when involved in electrolysis; their material is selected from pure copper, copper alloys, and the like to suit the actual application. The electrodes may have any shape so long as they can be so arranged that water to be processed comes between two pairing ones of them; typically, the electrodes are formed in the shape of flat plates to maximize the area over which they face each other. The electrodes may be arranged in any manner so long as water to be processed comes between them. The electrodes may be provided in any number so long as two of them pair; there may be provided several pairs of electrodes.

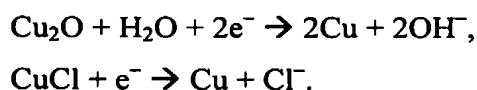
[0011] The external power supply for applying different potentials to pairing electrodes may be built in any manner so long as it can feed a predetermined voltage or current to the electrodes. In the apparatus of the invention, there is provided a polarity alternating device that cyclically reverses the polarities – whether positive or negative – of the potentials applied to the electrodes at a predetermined time interval. The polarity alternating device may be inserted between the external power supply and the pairing electrodes, or may be incorporated in the external power supply. The polarity alternating device may be configured in any manner so long as it can cyclically reverses the polarities of the potentials applied to the pairing electrodes at a predetermined time interval; for example, it may mechanically operate a

switch to reverse the polarities, or may accomplish such switching by means of an electrical circuit.

[0012] It is preferable that the reversal of the polarities be done at a time interval of one to five minutes. The reasons are as follows. As anode elution of a copper electrode proceeds, in the proximity of the electrode occurs, chiefly, the reaction $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$, thus producing $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Although $\text{Cu}(\text{OH})_2$ itself does not firmly adhere to the electrode surface, further reactions produce the following substances on the electrode surface, and these firmly adhere on the surface (what is produced depends on the anode voltage):

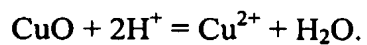
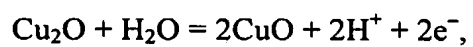
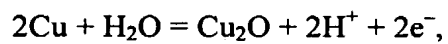
- 1) If the anode voltage is 0.5 V vs NHE or less,
$$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-.$$
- 2) If the anode voltage is 0.5 V vs NHE or more,
$$\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl} + \text{e}^-,$$
$$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-.$$

Here, a higher anode voltage causes firmer adhesion. On the other hand, when, after the anode voltage has been applied for a predetermined period, the cathode voltage is applied, reduction reactions occur such that



Thus, the electrode surface is reduced to Cu, but, in the proximity of the electrode, the deposits remain on the surface.

[0013] Through experiments (at an anode voltage of 0.5 V vs NHE), we found that, as shown in Fig 3, as we shortened the time interval at which the anode and cathode potentials were switched, the deposits decreased. This indicates, we believe, that starting reduction reactions before the deposition progresses too far prompts the deposits to dissolve back. On the other hand, Fig. 4 plots the amount of dissolved copper in relation to the switching interval. As this plot clearly shows, as the switching interval is shortened to below one minute, the amount of dissolved copper sharply decreases. This indicates, we believe, that, since the dissolution of copper progresses through the reactions noted below, it takes time before copper actually dissolves; hence, a short switching interval stops the dissolution of copper in the middle of the reactions. On the other hand, the plot also shows that lengthening the switching interval above five minutes does not significantly increase the amount of dissolved copper. Thus, to simultaneously attain sufficient dissolution of copper and effective prevention of deposition on electrodes, it is preferable that the switching interval be within the range of one to five minutes.



Moreover, as described previously, in applying the potentials to the electrodes, to prevent unduly firm adhesion of the deposits to the electrodes, it is preferable that the anode voltage be set at 0.5 V vs NHE or less in a steady state during electrolysis.

:

:

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-058189

(43)Date of publication of application : 06.03.2001

(51)Int.Cl.

C02F 1/50

(21)Application number : 11-236338

(71)Applicant : JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

(22)Date of filing : 24.08.1999

(72)Inventor : OGUCHI TOMOHISA

MASHITA TORU

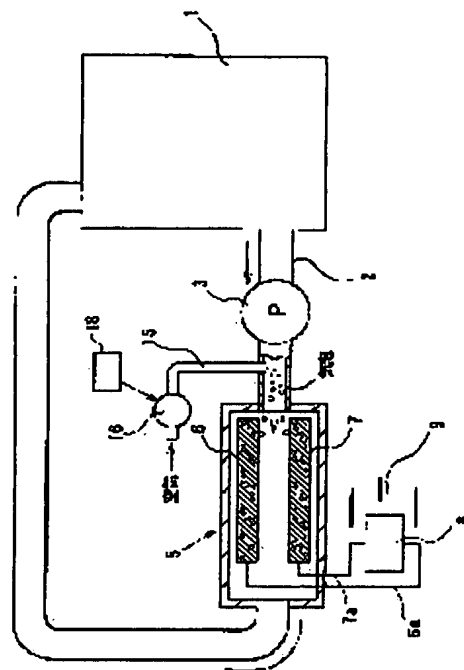
ARAKI KATSUYUKI

(54) APPARATUS AND METHOD FOR GENERATING COPPER ION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently remove the product bonded to the copper electrode of a copper ion generating apparatus.

SOLUTION: A copper ion generating apparatus is equipped with a pair of copper electrodes arranged in water in a spaced-apart state, an external power supply 9 for applying positive and negative potentials across the electrodes and a polarity altering device 8 for repeatedly reversing positive and negative potentials at a predetermined time interval (1-5 min). Pref., air bubbles are generated by air bubble generators 15, 16 to be allowed to impinge against the electrodes 6, 7. By this constitution, the accumulation of an adherend on the surfaces of the electrodes is suppressed to the utmost by changing over positive and negative potentials. If a changeover time is optimized (1-5 min), the amt. of a deposit can be markedly reduced without damaging the elution of copper ions.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-58189
(P2001-58189A)

(43) 公開日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 2 F 1/50	5 1 0	C 0 2 F 1/50	5 1 0 A
	5 3 1		5 3 1 F
	5 5 0		5 5 0 D
	5 6 0		5 6 0 F

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-236338	(71) 出願人	000004215 株式会社日本製鋼所 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成11年8月24日 (1999.8.24)	(72) 発明者	小口 智久 千葉県四街道市鷹の台1丁目3番 株式会 社日本製鋼所内
		(72) 発明者	真下 徹 千葉県四街道市鷹の台1丁目3番 株式会 社日本製鋼所内
		(72) 発明者	荒木 克之 千葉県四街道市鷹の台1丁目3番 株式会 社日本製鋼所内
		(74) 代理人	100091926 弁理士 横井 幸喜

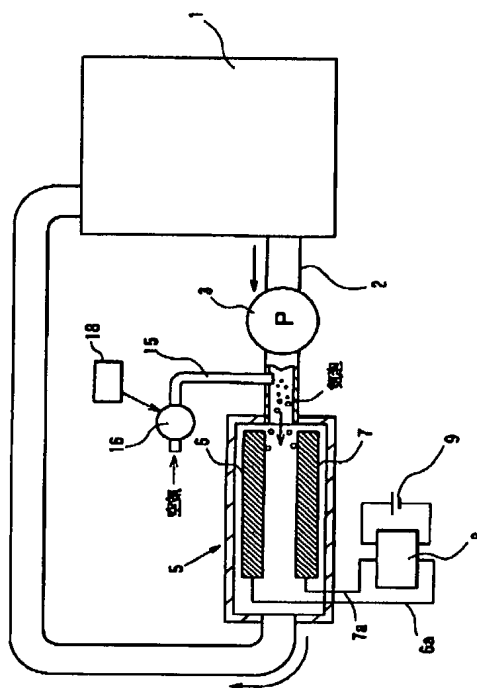
(54) 【発明の名称】 銅イオン発生装置および銅イオン発生方法

(57) 【要約】

【課題】 銅イオン発生装置の銅電極に付着する生成物をメンテナンスを必要とすることなく効率的に除去する。

【解決手段】 水中に互いに距離を隔てて配置する対の銅電極6、7と、電極間に正負の電位を与える外部電源9と、前記電位の正負を所定時間間隔(1~5分)で繰り返し逆転させる極性変更装置8を備えた銅イオン発生装置。好適には、気泡発生装置15、16で気泡を発生させて気泡を電極6、7につける。

【効果】 電極でのアノード、カソードの切り換えにより、電極表面への付着物の堆積が極力抑えられる。切り換え時間を最適化(1~5分)すれば、銅イオンの溶出を損なうことなく堆積物量を顕著に少なくできる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水中に互いに距離を隔てて配置される対の銅電極と、各電極間に正負の電位を与える外部電源と、各電極に与える前記電位の正負を所定時間間隔で繰り返し逆転させる極性変更装置とを備えていることを特徴とする銅イオン発生装置

【請求項2】 電極が配置されている水中に気泡を生じさせる気泡発生装置を備えていることを特徴とする請求項1記載の銅イオン発生装置

【請求項3】 気泡発生装置は水中での気泡発生を間欠的に行わせる間欠機能を有していることを特徴とする請求項2記載の銅イオン発生装置

【請求項4】 水中に互いに距離を隔てて配置される対の銅電極間に正負の電位を与えるととも該電位の正負を1～5分の間隔で繰り返し逆転させることを特徴とする銅イオン発生方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水循環系や水供給系等で生じるスライム、藻等の発生を有効に防止する銅イオンを水中に溶出させる銅イオン発生装置および銅イオン発生方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、冷却系循環ライン等で生じるスライム、藻の障害は主として薬液を用いた水処理によって防止策が採られている。しかし、上記方法では薬液を定期的にラインに供給する必要があるため、材料コスト及び作業コストが多大に発生して、ランニングコストが高むという問題点がある。このため水路内で銅を電解し、その結果生じる銅イオンによって上記スライムや藻を除去する殺菌装置が提案され、実用化されている（例えば、特開昭61-101296号公報、特開昭61-204085号公報、特開昭63-59390号公報、特開平4-90886号公報等）。

【0003】上記の銅イオンによる殺菌装置では、処理する水を銅イオン溶出器内に通水し、該溶出器で電気化学反応により所定割合の銅イオンを定量的に発生させ、これを水に混入させて、瞬時にしかも簡便且つ能率的に殺菌、殺藻をなし、その繁殖防除を図っている。銅イオンの発生は、イオン溶出器に設置した対の電極間に直流電圧を印加して、アノードとした銅電極から水中に銅イオンを溶出させることにより行う。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の銅イオン殺菌装置は銅電極の電解を利用しているので、溶出した銅が銅電極表面で $\text{Cu}(\text{OH})_2$ や Cu_2O 、 CuCl などの反応物を生成し、これに起因して長期間の運転で銅電極表面に堆積物が発生して銅イオンの溶出の妨げになるという問題がある。これについては定期的なメンテナンス（掃除）が必要になるが、手間が掛かって効率

悪いという問題がある。また、このメンテナンスを不要とするために、電極の極性を変えて堆積物の除去を行う装置も提案されているが（特開昭61-204085号等）、この装置によっても堆積物を十分に除去することは困難である。

【0005】本発明は上記事情を背景としてなされたものであり、銅電極からの銅イオンの溶出が効率的になされるときに、該電極への堆積物を効果的に除去することができる銅イオン発生装置および銅イオン発生方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明の銅イオン発生装置のうち第1の発明は、水中に互いに距離を隔てて配置される対の銅電極と、各電極間に正負の電位を与える外部電源と、各電極に与える前記電位の正負を所定時間間隔で繰り返し逆転させる極性変更装置とを備えていることを特徴とする。

【0007】第2の発明の銅イオン発生装置は、第1の発明において、電極が配置されている水中に気泡を生じさせる気泡発生装置を備えていることを特徴とする。

【0008】第3の発明の銅イオン発生装置は、第2の発明において、気泡発生装置は水中での気泡発生を間欠的に行わせる間欠機能を有していることを特徴とする。

【0009】また、本発明の銅イオン発生方法は、水中に互いに距離を隔てて配置される対の銅電極間に正負の電位を与えるととも該電位の正負を1～5分の間隔で繰り返し逆転させることによって各電極から交互に水中へ銅イオンを溶出させることを特徴とする。

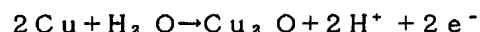
【0010】本発明の装置および方法は、水中での殺菌を必要とする用途に適用される。その適用においては、水循環系や水供給系の通水路に電極を配置することができるが、本発明としては通水路への電極配置が必須となるものではなく、水が滞留している貯水槽等への設置も可能である。また、電極として用いる銅電極は、電気分解によって銅が溶出するものであればよく、純銅、銅合金等の材料を適宜選定することができる。この電極の形状は、対となる電極間に処理すべき水が在るように配置できるものであればよく、その形状は特に限定されないが、通常は、電極同士の対向面が大きくなるように平板状とする。また、電極の配置も電極間に処理すべき水が在る状態が得られればよく、配置状態が特に限定されるものではない。さらに、電極は、対となる電極が存在していればその数は特に限定されるものではなく、数対の電極を有するものであってもよい。

【0011】さらに、対となる電極間に電位を与える外部電源は、所望の電圧もしくは電流を電極に加えることができればよく、特にその構成が限定されるものではない。本発明装置では、上記電位の付与においては、電極への正負の電位を所定時間間隔で繰り返し逆転させる極性変更装置を備えている。この極性変更装置は、外部電

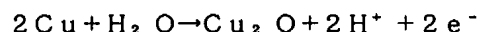
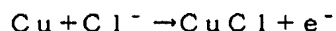
源と対となる電極の間に介在させてもよく、また、外部電源の構成の一部として含まれるものであってもよい。なお、極性変更装置の構成は、所定時間間隔で対の電極に付与する電位の極性を繰り返し逆転できるものであればよく、その構成は特に限定されない。例えば機械的にスイッチを動作させて極性を逆転させるものでもよく、また電気的な回路によってスイッチ操作を行うものでもあってもよい。

【0012】また、極性の逆転は1～5分の間隔で行うのが望ましい。これは以下の理由による。銅電極でアノード溶解をし続けると、電極近傍では、主として $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ の反応が起こり、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が生成される。この $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は電極表面に固着するものではないが、その他の反応によって電極表面に次のような生成物ができ、これが表面に固着する（但し、生成物はアノード電圧量に依存する）。

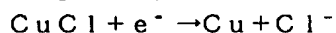
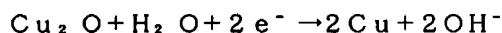
1) アノード電圧0.5V vs NHE以下の場合



2) アノード電圧0.5V vs NHE以上の場合

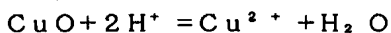
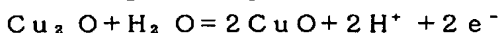
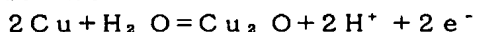


この際、アノード電圧が低い方が付着力は強い。一方、一定時間アノード電圧を印加した後、カソード電圧を印加すると



の還元が生じる。しかし、電極表面はCuとなるが、電極近傍では堆積物は表面に乗ったまま堆積した状態が維持される。

【0013】しかし、我々の実験（アノード電圧0.5V vs NHE）では、図3に示すように、アノード、カソード電位の切換え時間を短くするに伴い、堆積物量が小さくなることを発見した。これは、堆積が進行しない状態で還元作用を与えることにより、堆積物の再溶解が円滑になされるためと考えられる。一方、図4は、切換え時間に対する銅の溶解量変化を示すものである。この図から明らかなように、切換え時間が短くなって1分未満になることで急激に銅溶解量が減少していくことが分かる。これは銅の溶解が以下の反応で進むことから、銅が溶解するまでに時間遅れがあり、切り換え時間が短くなると銅が溶解する途中の反応までしか進行しないからと考えられる。一方、図から分かるように切換え時間を5分を超えて長くしても溶解量の増大はそれほど見込めない。すなわち、銅の溶解を十分に行わせることと、電極への堆積を効果的に防止することとを勘案すれば、切換え時間は1～5分の範囲内が望ましいことになる。



また、上記で説明したように、電極への電位付与では、

生成物の電極への付着力を大きくしないために、電解においては定常状態でアノード電圧が0.5V vs NHE以下になるように設定するのが望ましい。

【0014】上記のようにアノード、カソード反応を交互に行っても電極表面には付着力が弱くなった堆積物が多少なりとも残存する。このために、気泡発生装置を設け、電極を配置した水中に気泡を発生させるのが望ましい。この気泡は電極にぶつかり、電極表面の付着物を除去する。このとき、電極の表面では、上記したように電極への電位極性が繰り返し変更されているので、反応物の付着力は極めて弱くなっており、気泡の接触によって容易に除去することができる。なお、気泡は、水に流れがある場合には、水の流れに沿って移動させて電極に接触させればよく、また水に流れがないような場合には、電極に向けて気泡を放出するようにすればよい。気泡の発生は公知の構成により達成するものであればよく、本発明としてはその構成については特に限定しない。通常は、エアポンプを用いて大気より空気を取り込み、これを水中に供給することで気泡を発生させることができる。

【0015】また、気泡は、連続的に水中に生じさせることもできるが、間欠的に生じるように気泡発生装置に間欠機能を持たせるのが望ましい。気泡が間欠的に水中に生じることにより気泡の流れに変化が生じ、よって電極表面の一部に偏ることなく電極全体に満遍なく気泡を接触させることが可能になり、また接触状態の変化によって除去能力が向上する。さらに、電極の周囲に常に気泡が生じていると、電解への影響があり、したがって間欠的な気泡発生が電解面からも望ましい。水中に気泡を間欠的に生じさせるためには、例えば水中への気体供給を間欠的に行うようにすればよいが、本発明としては、電強を配置した水中での気泡の発生が間欠的になればよく、その達成手段は特に限定されない。その一例としては、エアポンプから水中への気体移動路の中途に切換弁を設け、この切換弁を制御して水中への気体移動を調整したり、エアポンプの動作自体を間欠に行ったりすることによって水中に気泡を間欠的に発生させることができる。なお、気泡の発生時間、停止時間は適宜設定することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、この発明の一実施例を図1、2に基づいて説明する。保有水タンク等1に配管2が接続され、該配管2の中途に送液ポンプ3が接続されて水循環水路が構成されている。上記配管2の中途には、イオン発生器5が接続されている。該イオン発生器5は、内部が中空になって配管2に沿った水路が確保されている。該水路には水流方向に沿い、かつ該水路を挟むように互いに間隙をもって対となる銅電極6、7が配置されている。該銅電極6、7は、イオン発生器5の外部に配置した極性変更装置8と配線6a、7aによって

接続されており、極性変更装置8には外部直流電源9が接続されている。該極性変更装置8は、図2に示すように、上記電極6、7と外部直流電源9との間に設けられた有極リレー10、11と、該有極リレー10、11の接極子の動作を所定時間間隔で制御するタイマ式リレー制御装置12とで構成されている。

【0017】また、液送ポンプ3とイオン発生器5との間の配管2には、散気管15が接続されており、その先端は配管2内に臨ませてある。さらに散気管15の他端側にはエアポンプ16が接続されており、該エアポンプ16には、エアポンプ16の動作を制御するエアポンプ間欠動作器18が接続されている。上記した銅電極6、7を含むイオン発生器5、極性変更装置8、外部直流電源9、散気管15、エアポンプ16、エアポンプ間欠動作器18によって銅イオン発生装置が構成されている。

【0018】次に、上記装置の動作について説明する。水循環水路では、送液ポンプ3によってタンク等1内の水が配管2を介して循環している。一方、極性変更装置8では、タイマ式リレー制御装置12での制御に従って有極リレー10、11が動作して、外部直流電源9から銅電極6、7の一方に正の電位が加えられ、他方に負の電位が加えられる。この電位により、アノードとなった銅電極6または7では、銅イオンが水中に溶出し、水の殺菌、殺藻等に寄与する。この際に、銅イオンの溶出に伴って、アノードとなった銅電極表面には次第に銅反応物が付着する。一方、カソードとなった銅電極7または6では、既に電極表面に付着している銅反応物の還元反応が起こり、電極表面から次第に銅反応物が除去されるとともに、付着物の付着力を大幅に弱める。極性変更装置8では、予め設定した時間間隔（1～5分）に基づいてタイマ式リレー制御装置12によって有極リレー10、11が制御されており、銅電極6、7に付加される電位が上記所定の時間間隔で正負が繰り返し変更される。これにより、アノードになって銅イオンの溶出が起こるとともに反応物等の堆積が生じた側の電極では、次の切換でカソードとなって上記反応物が還元されるので、反応物をできるだけ除去するとともに堆積が累積して強固になされるのを防止する。

【0019】また、この際には、エアポンプ16が、エアポンプ間欠動作器18によって間欠動作しており、大気中から空気を取り込んで、散気管15を通して配管2内に空気を間欠的に導入する。配管2内に送り込まれた空気は気泡となって水の流れに従って移動し、上記した電極6、7にぶつかり、その表面に付着している銅反応物等の付着物を取り去る。この際には、電極6、7で正負が繰り返し逆転されることにより、堆積物の付着力が大幅に弱くなっており、気泡によって確実に取り除くこ

とができる。なお、気泡は間欠的に発生しているので、電極間の電解は円滑になされている。

【0020】

【発明の効果】以上説明したようにこの発明によれば、水中に互いに距離を隔てて配置される対の銅電極と、各電極間に正負の電位を与える外部電源と、各電極に与える前記電位の正負を所定時間間隔で繰り返し逆転させる極性変更装置とを備えているので、アノード、カソードの切り換えにしたがって、電極表面への付着物の堆積を極力抑えるとともに、電極表面に付着してしまった堆積物の付着力を大幅に減少させ、また、切り換え時間を最適化（1～5分）することで、銅イオンの溶出を損なうことなく堆積物量を顕著に少なくすることができる。

【0021】また、電極が配置されている水中に気泡を生じさせる気泡発生装置を設ければ、上記のようにアノード、カソードの切換によって付着力が弱くなった電極表面の堆積物を気泡によって容易に取り除くことができる。通水路で、この気泡を電極の上流側で発生させれば、水の流れとともに気泡が電極にぶつかるので、電極表面の洗浄が一層効果的になされる。

【0022】さらに、気泡発生装置に、水中での気泡発生を間欠的に行わせる間欠機能を持たせれば、堆積物の除去が一層効率的になるとともに、銅イオンの溶出効率も良好に保たれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態を水路に組み込んだ状態を示す概略図である

【図2】 同じく極性変更装置の詳細図である。

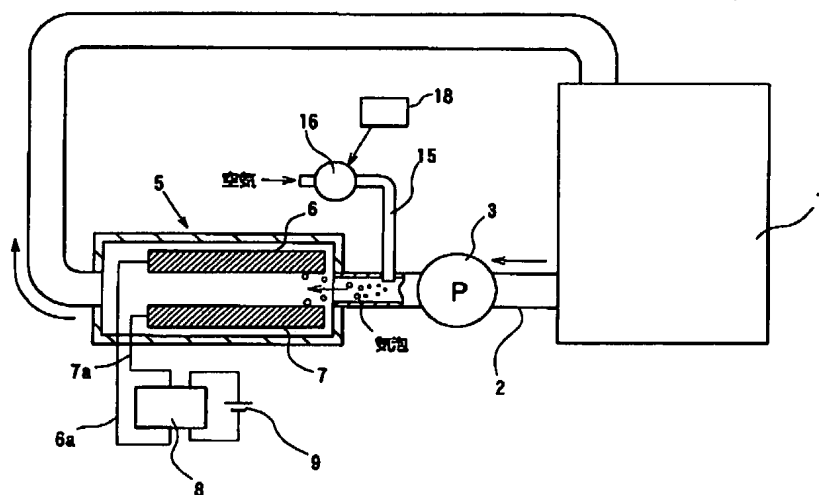
【図3】 銅イオン溶出時の電極への正負電位切換時間と付着物量との関係を示すグラフである。

【図4】 同じく正負電位切換時間と銅イオン溶出量との関係を示すグラフである。

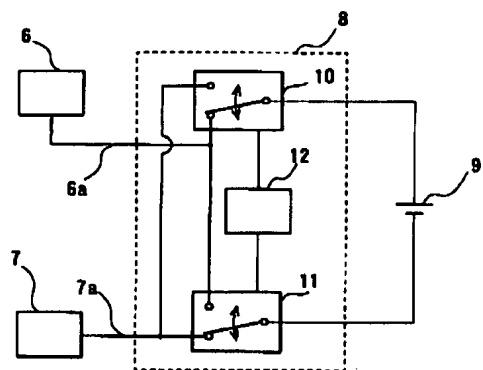
【符号の説明】

- 1 保有水タンク等
- 2 配管
- 3 送液ポンプ
- 5 イオン発生器
- 6 銅電極
- 7 銅電極
- 8 極性変更装置
- 9 外部直流電源
- 10 有極リレー
- 11 有極リレー
- 12 タイマ式リレー制御装置
- 15 散気管
- 16 エアポンプ
- 18 エアポンプ間欠動作器

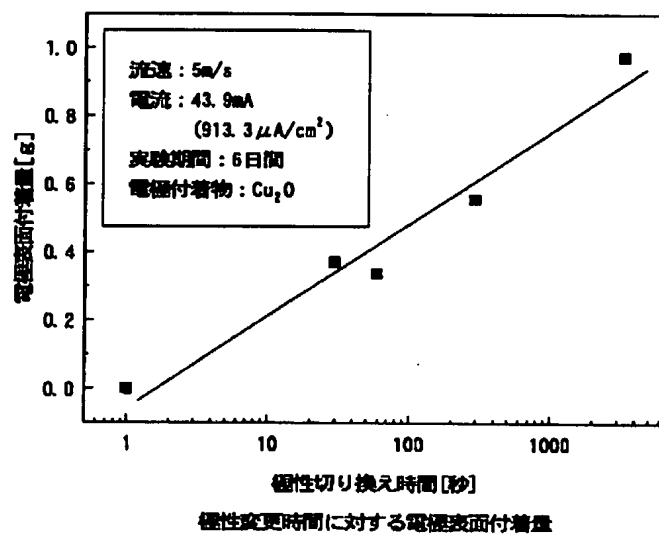
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

